

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 930 786

②① N° d'enregistrement national : **08 52977**

⑤① Int Cl⁸ : **C 30 B 29/40** (2006.01), B 82 B 1/00, 3/00, C 09 K 11/
08, 11/70

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.05.08.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR.

⑦② Inventeur(s) : REISS PETER et LI LIANG.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.11.09 Bulletin 09/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION DE NANOCRISTAUX LUMINESCENTS, NANOCRISTAUX AINSI OBTENUS ET LEURS UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente invention comprend un procédé de préparation d'un nanocristal présentant (i) un coeur comprenant un semi-conducteur comprenant A représentant un métal ou métalloïde à l'état d'oxydation +III et B représentant un élément à l'état d'oxydation -III, revêtu par (ii) une coquille dont la partie externe comprend un semi-conducteur de formule $ZnS_{1-x}E_x$, avec E représentant un élément à l'état d'oxydation -II et x étant un nombre décimal tel que $0 \leq x < 1$, ledit procédé comprenant une étape consistant à porter un mélange d'au moins un précurseur de A, d'au moins un précurseur de B, d'au moins un précurseur de zinc, d'au moins un précurseur de soufre et éventuellement d'au moins un précurseur de E, d'une température T_1 à une température T_2 supérieure à T_1 de façon croissante et de manière à former, tout d'abord, ledit coeur puis ladite coquille. La présente invention concerne également un nanocristal susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention et ses différentes utilisations.

FR 2 930 786 - A1



**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE NANOCRISTAUX LUMINESCENTS,
NANOCRISTAUX AINSI OBTENUS ET LEURS UTILISATIONS**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de fabrication de nouveaux matériaux luminescents à base de nanocristaux « cœur/coquille » à base de semi-conducteurs qui présentent une grande pureté de couleur et un rendement quantique de fluorescence amélioré par rapport aux systèmes existant actuellement, tout en couvrant l'essentiel du spectre visible.

La présente invention concerne également les matériaux luminescents ainsi obtenus tout comme leurs différentes utilisations. En effet, le champ d'application de ces nanocristaux comprend par exemple les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques et le marquage fluorescent de molécules chimiques ou biologiques.

20

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les cristaux de semi-conducteurs sont des matériaux luminescents connus depuis plusieurs décennies. Dans les années 1980-1990, il a été montré que leur spectre d'émission dépend de la taille du cristal lorsque celle-ci devient suffisamment petite. Pour des cristaux dont la taille se situe approximativement dans la gamme allant de 1 à 10 nm appelés « nanocristaux » ou « boîtes quantiques », cette dépendance est extrêmement prononcée. De fait, la

30

palette entière des couleurs du visible et des proches infrarouge et ultraviolet peut être obtenue avec des nanocristaux semi-conducteurs par le choix approprié de leur taille et de leur composition. Pour couvrir le spectre visible, ce qui est très important dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage (écrans plats), les matériaux les plus étudiés sont les chalcogénures de cadmium (CdS, CdSe, CdTe). Cependant, la directive européenne RoHS (« Restriction of Hazardous Substances ») vise l'élimination des substances suivantes dans les équipements électriques et électroniques (EEE), commercialisés en Europe à partir du 1er juillet 2006 : Plomb, Mercure, Cadmium, Chrome hexavalent, Polybromobiphényles (PBB), Polybromodiphenyléthers (PBDE). Il est donc indispensable de trouver des matériaux alternatifs contenant avantageusement aucune de ces substances pour la fabrication des nanocristaux, tout en gardant les propriétés optiques recherchées.

D'une manière générale, la qualité optique d'un matériau luminescent composé de nanocristaux dépend de plusieurs paramètres, dont les plus importants sont :

- la taille des nanocristaux, qui règle la longueur d'onde d'émission ;
- la distribution de taille des nanocristaux, qui contrôle la largeur de raie d'émission ;
- la passivation de surface des nanocristaux, responsable du rendement quantique de fluorescence et de la stabilité dans le temps.

Le phosphure d'indium (InP) est un des matériaux les plus intéressants pour substituer les nanocristaux à base de cadmium. Grâce à sa largeur de bande interdite de 1,35 eV, il est possible de varier la longueur d'onde d'émission des nanocristaux d'InP dans le spectre visible et dans le proche infrarouge en changeant leur taille.

Il existe plusieurs méthodes de préparation des nanocristaux d'InP parmi lesquelles, à ce jour, la méthode d'injection rapide des précurseurs dans un solvant organique à haute température donne accès à la dispersion en taille la plus étroite. Une faible dispersion en taille des nanocristaux mène à un spectre d'émission étroit (une couleur d'émission pure) ; ceci est bien sûr avantageux pour les applications technologiques. Deux principales voies de synthèse existent.

La première voie, la voie de synthèse organométallique dite « classique » consiste à faire réagir à température élevée (270-300°C) un précurseur d'indium (e.g. le chlorure d'indium ou l'oxalate de chloroindium) avec le précurseur de phosphore (la tris(triméthylsilyl)phosphine, $P(TMS)_3$, $P(Si(CH_3)_3)_3$) dans de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) qui sert de milieu réactif [1], [2] et [3]. Le TOPO est dénommé un « solvant coordinant » pour souligner sa capacité de se lier à la surface des nanocristaux et de les stabiliser ainsi sous forme de colloïdes. Les principaux désavantages de cette méthode sont la dispersion en

taille élevée des nanocristaux préparés et la longue durée de la réaction (3-7 jours).

La seconde voie de synthèse est une modification de la voie de synthèse « classique » publiée en 2002. Dans cette dernière, le milieu réactif, au lieu de TOPO, est un simple alcène, le 1-octadécène, classifié « solvant non-coordinant » [4]. Par ailleurs, des acides gras, tels que l'acide laurique, myristique ou palmitique ont été utilisés en tant que ligands stabilisants. La réaction démarre par l'injection rapide du précurseur de phosphore ($\text{P}(\text{TMS})_3$) dans le solvant porté à 300°C qui contient le précurseur d'indium (acétate d'indium) et le stabilisant. Les auteurs rapportent une amélioration de la dispersion de taille qui se situe alors autour de 10%. De plus, la durée de la réaction est réduite à 3-4 heures.

Toutefois, les méthodes de préparation décrites ci-dessus ne résolvent pas le problème du rendement quantique de fluorescence qui demeure faible (typiquement inférieur à 1%). Une méthode largement utilisée pour augmenter le rendement quantique des nanocristaux de matériaux variés (e.g. CdSe, CdS, etc.) consiste à passiver leur surface en faisant croître autour de ce « cœur » une coquille d'un semi-conducteur à largeur de bande interdite supérieure. Ce système est dénommé « cœur/coquille » dans la littérature scientifique. Les méthodes utilisées pour le dépôt de la coquille sont essentiellement les mêmes que celles employées pour la préparation du cœur.

Pour améliorer les propriétés optiques des nanocristaux d'InP, différents matériaux de coquille ont été proposés. Micic *et coll.* décrivent la synthèse d'un composé ternaire, CdZnSe₂, à la surface d'InP, dans le but de minimiser le désaccord de maille entre le matériau du cœur et de la coquille [5]. Un grand désaccord de maille peut entraîner des défauts cristallins dans la coquille ou à l'interface cœur/coquille et diminuer ainsi l'efficacité de fluorescence. Néanmoins le rendement quantique atteint avec ce système cœur/coquille (10%) reste largement inférieur aux valeurs obtenues avec les nanocristaux à base de cadmium (50-85%).

Haubold *et coll.* ont recouvert l'InP par le ZnS et obtenu un rendement quantique entre 15% après 3 jours et 23% après 3 semaines [6]. Le procédé utilisé pour la synthèse de ces nanocristaux cœur/coquille implique :

a₁) la synthèse de cristaux cœur InP selon la 1^{ère} voie de synthèse décrite ci-dessus ;

a₂) la purification des cristaux d'InP par précipitation et lavage avec du méthanol ;

a₃) la croissance de la coquille de ZnS. Pour cette étape, les nanocristaux d'InP sont dispersés dans de la trioctylphosphine (TOP) à 200°C, et un mélange de diéthylzinc et de sulfure de bis(triméthylsilyl) est injecté. La température est ensuite augmentée brièvement à 260°C avant de la faire décroître à 100°C pendant 1h. Par la suite, le mélange réactionnel est gardé sous atmosphère inerte (azote) pendant plusieurs jours voire semaines ;

a₄) la purification par précipitation et lavage des nanocristaux avec du méthanol ;

a₅) la séparation de l'échantillon en fractions de taille par précipitation sélective.

5 Les problèmes liés à cette méthode viennent du fait de l'utilisation des précurseurs pyrophoriques pour la croissance de la coquille (diéthylzinc et sulfure de bis(triméthylsilyl)), l'évolution des propriétés optiques pendant très longtemps (des
10 semaines), et finalement du rendement quantique relativement faible par rapport aux systèmes cœur/coquille à base de semi-conducteurs II-VI. Les auteurs concluent que la couverture par la coquille de ZnS de nanocristaux d'InP n'est pas complète ce qui
15 limiterait le rendement quantique de fluorescence.

Plus récemment, Peng et coll. ont proposé un nouveau protocole de synthèse des nanocristaux cœur/coquille InP/ZnS [7]. Dans ce cas, la synthèse des
cristaux cœur est similaire à la 2^{nde} voie de synthèse
20 telle que précédemment décrite, mais l'ajout d'une amine (1-octylamine), injectée en même temps que le précurseur de phosphore permet d'effectuer la réaction à 180-190°C au lieu de 270-300°C. La croissance de la coquille se fait ensuite de la manière suivante :

25 b₁) à 150°C une certaine quantité de distéarate de zinc (précurseur de zinc) est injectée dans le ballon contenant les nanocristaux d'InP. Dix minutes plus tard, la même quantité de soufre élémentaire dissout dans de l'octadécène (précurseur de
30 soufre) est ajoutée ;

b₂) la température est augmentée à 220°C pendant 30 minutes pour faire croître la coquille en ZnS ;

b₃) la température est baissée à nouveau à 150°C pour répéter l'ajout du précurseur de zinc, suivi par le précurseur de soufre en utilisant une quantité plus grande et la même séquence qu'auparavant ;

b₄) la température est augmentée à 220°C pendant 30 minutes ;

b₅) les nanocristaux sont purifiés par ajout d'hexane et extraction avec du méthanol.

Bien que cette méthode permette de s'affranchir des précurseurs pyrophoriques pour la croissance de la coquille et de la purification intermédiaire entre la synthèse des cristaux cœur et la croissance de la coquille, le procédé reste compliqué à mettre en œuvre. Les difficultés pour son adaptation à une échelle industrielle sont notamment liées à l'injection rapide du précurseur pyrophorique de phosphore pendant la synthèse des cristaux d'InP et au contrôle de la température pendant les multiples injections des précurseurs de ZnS. Le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux obtenus avec cette méthode atteint 40%. Toujours inférieure par rapport aux nanocristaux à base des chalcogénures de cadmium, cette valeur est la meilleure publiée pour les nanocristaux à base d'InP.

En résumé, les méthodes de fabrication des nanocristaux à base d'InP reportées à ce jour ne permettent pas d'atteindre des rendements quantiques de

fluorescence supérieurs à 50%, ce qui limite leur application technologique. Les procédés décrits pour la synthèse des nanocristaux d'InP ayant une faible dispersion en taille impliquent l'injection rapide d'un
5 précurseur pyrophorique dans un milieu réactionnel à température élevée, difficilement réalisable à plus grande échelle.

Finalement, la synthèse des nanocristaux cœur/coquille InP/ZnS exige un procédé en deux étapes,
10 la synthèse des cristaux cœur InP, puis la croissance de la coquille ZnS, pendant laquelle des précurseurs doivent à nouveau être injectés dans le milieu réactionnel tout en contrôlant précisément la température.

15

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention permet de résoudre les problèmes techniques et désavantages précédemment listés.

20 En effet, la présente invention propose un nouveau procédé pour la synthèse des nanocristaux cœur/coquille InP/ZnS ayant un rendement quantique de fluorescence plus élevé que les valeurs rapportées à ce jour et notamment supérieur à 50% à température
25 ambiante et ayant également une grande stabilité contre la photo-oxydation.

Le procédé de la présente invention est beaucoup plus simple que toutes les méthodes décrites dans l'état de l'art puisque la synthèse des
30 nanocristaux cœur/coquille InP/ZnS s'effectue en une seule étape. Le procédé de l'invention ne nécessite

aucune étape de purification intermédiaire. De plus, aucune étape de tri en taille (e.g. par précipitation sélective) est requise du fait de la faible dispersion en taille des échantillons obtenus directement après la
5 synthèse.

Le procédé est, en outre, caractérisé par l'absence d'injection des précurseurs et notamment d'injection rapide du précurseur pyrophorique du phosphore dans le milieu réactionnel à température
10 élevée. Le (ou les) précurseur(s) peut(vent) simplement être ajouté(s) à température ambiante au mélange réactionnel. De plus, aucun ajout d'un quelconque précurseur n'est nécessaire après le début de la réaction et la montée en température.

Enfin, le procédé de la présente invention est remarquable car non seulement il permet la préparation de nanocristaux cœur/coquille InP/ZnS, mais aussi il est généralisable à la préparation de nanocristaux cœur/coquille avec un cœur comprenant un
20 semi-conducteur de formule AB et une coquille comprenant au moins un semi-conducteur de formule CD avec A représentant un métal ou métalloïde à l'état d'oxydation +III, B représentant un élément à l'état d'oxydation -III, C représentant un métal ou métalloïde
25 à l'état d'oxydation +II et D représentant un élément à l'état d'oxydation -II.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un nanocristal présentant (i) un cœur
30 comprenant un semi-conducteur comprenant A représentant un métal ou métalloïde à l'état d'oxydation +III et B

représentant un élément à l'état d'oxydation -III, revêtu par (ii) une coquille dont la partie externe comprend un semi-conducteur de formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$, avec E représentant un élément à l'état d'oxydation -II et x étant un nombre décimal tel que $0 \leq x < 1$, ledit procédé comprenant une étape consistant à porter un mélange d'au moins un précurseur de A, d'au moins un précurseur de B, d'au moins un précurseur de zinc, d'au moins un précurseur de soufre et éventuellement d'au moins un précurseur de E, d'une température T_1 à une température T_2 supérieure à T_1 de façon croissante et de manière à former, tout d'abord, ledit cœur puis ladite coquille.

Plus particulièrement, le procédé de la présente invention comprend les étapes suivantes :

a) préparer un mélange d'au moins un précurseur de A, d'au moins un précurseur de B, d'au moins un précurseur de zinc, d'au moins un précurseur de soufre et éventuellement d'au moins un précurseur de E, à ladite température T_1 ,

b) porter le mélange obtenu à l'étape (a) à ladite température T_2 ,

c) purifier les nanocristaux présentant un cœur comprenant un semi-conducteur de formule AB entouré d'une coquille dont la couche externe comprend un semi-conducteur de formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$, obtenus à l'étape (b).

Le cœur du nanocristal préparé selon le procédé de l'invention comprend un semi-conducteur

comprenant A représentant un métal ou métalloïde à l'état d'oxydation +III et B représentant un élément à l'état d'oxydation -III, ce type de semi-conducteur étant appelé III-V.

5 A, le métal ou métalloïde à l'état d'oxydation +III, formant avec B le semi-conducteur compris dans le cœur du nanocristal préparé selon l'invention est choisi parmi le gallium (Ga), l'indium (In), l'aluminium (Al) et leurs mélanges.

10 B, élément à l'état d'oxydation -III, formant avec A le semi-conducteur compris dans le cœur du nanocristal préparé selon l'invention est choisi parmi l'antimoine (Sb), l'arsenic (As), le phosphore (P), l'azote (N) et leurs mélanges.

15 Des exemples de semi-conducteurs de formule AB compris dans le cœur du nanocristal préparé selon le procédé de l'invention sont GaAs, GaSb, GaN, GaP, InAs, InSb, InN, InP, AlAs, AlSb, AlN, AlP, InGaAs, InGaSb, InGaN, InGaP, InAlAs, InAlSb, InAlN, InAlP, GaAlAs, GaAlSb, GaAlN, GaAlP et leurs mélanges. En particulier, le cœur du nanocristal préparé selon le procédé de l'invention comprend un semi-conducteur de formule AB choisi parmi InP, InAs, InGaP et leurs mélanges et, plus particulièrement, ledit semi-conducteur est l'InP.

25 Avantageusement, le cœur du nanocristal préparé selon le procédé de l'invention est constitué exclusivement d'un semi-conducteur tel que précédemment défini.

30 Le nanocristal préparé selon le procédé de la présente invention présente une coquille dont la

partie externe comprend un semi-conducteur de formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$, avec E représentant un élément à l'état d'oxydation -II et x étant un nombre décimal tel que $0 \leq x < 1$.

5 E est un élément à l'état d'oxydation -II notamment choisi parmi l'oxygène (O), le sélénium (Se), le tellure (Te) et leurs mélanges.

La coquille du nanocristal préparé selon le procédé de l'invention peut être constituée d'une seule
10 couche ou de plusieurs couches (i.e. être une coquille multicouche). Dans le cas où la coquille n'est constituée que d'une couche, la partie externe de la coquille correspond à ladite couche.

Dans le cas où la coquille est constituée
15 de plusieurs couches, la partie externe de la coquille correspond à la couche externe de la coquille. Par « couche externe », on entend dans le cadre de la présente invention la couche de la coquille la plus éloignée du cœur du nanocristal et en contact direct
20 avec le milieu ou l'environnement dans lequel le nanocristal se trouve. Une coquille multicouche peut comprendre de 2 à 10, notamment de 2 à 5 couches de semi-conducteurs différents. Ainsi, différentes variantes sont envisageables pour la coquille du
25 nanocristal préparé par le procédé de l'invention.

Dans une première variante, x dans la formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$ est égal à 0 et la coquille n'est formée que d'une couche qui est donc une couche de ZnS.

Dans une seconde variante, x dans la
30 formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$ est tel que $0 < x < 1$ et la coquille n'est formée que d'une couche.

Dans une troisième variante, x dans la formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$ est égal à 0 et la coquille comprend au moins deux couches différentes parmi lesquelles la couche externe est une couche de ZnS .

5 Dans une quatrième variante, x dans la formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$ est tel que $0 < x < 1$ et la coquille comprend au moins deux couches différentes.

De plus, la (ou les) couche(s) de la coquille du nanocristal préparé selon le procédé de
10 l'invention peut(vent) présenter une composition chimique uniforme ou, à l'intérieur, d'une même couche, une composition chimique qui diffère et notamment une composition chimique sous forme de gradient. Dans ce cas de figure, la partie externe de la coquille sera
15 constituée par la zone externe d'une coquille à une couche et par la zone externe de la couche externe d'une coquille multicouche.

Lorsque la coquille est multicouche, la (ou les) couche(s) comprise(s) entre le cœur du nanocristal
20 et la couche externe de formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$ telle que précédemment définie peuvent comprendre un semi-conducteur de formule AB telle que précédemment définie et/ou un semi-conducteur de formule CD avec C représentant un métal ou métalloïde à l'état
25 d'oxydation $+II$ et D représentant un élément à l'état d'oxydation $-II$. Un semi-conducteur de formule CD est également appelé $II-VI$.

Le métal ou métalloïde C à l'état d'oxydation $+II$, est notamment choisi parmi le
30 magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le mercure

(Hg), l'étain (Sn), le plomb (Pb) et leurs mélanges. L'élément D à l'état d'oxydation -II est notamment choisi parmi l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te) et leurs mélanges. Des exemples
5 de semi-conducteurs pouvant être présents dans les couches comprises entre le cœur du nanocristal et la couche externe de la coquille sont, par exemple, MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe et leurs
10 mélanges. Plus particulièrement, des exemples de semi-conducteurs pouvant être présents dans les couches comprises entre le cœur du nanocristal et la couche externe de la coquille sont choisis dans le groupe
15 constitué par MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, SnS, SnSe, SnTe et leurs mélanges.

Il est donc clair que, dans le cas d'une coquille multicouche, le mélange réactionnel mis en
20 œuvre dans le cadre de la présente invention et notamment à l'étape (a) contient en outre les précurseurs des éléments constituant les couches autres que la couche externe de la coquille.

25 Le nanocristal préparé par le procédé de la présente invention a un diamètre inférieur à 15 nm, notamment inférieur à 12 nm et en particulier inférieur à 10 nm.

Le cœur du nanocristal préparé par le
30 procédé selon l'invention a un diamètre compris entre 1

et 10 nm, notamment entre 1,5 et 8 nm et en particulier entre 2 et 6 nm.

La coquille du nanocristal préparé par le procédé selon l'invention a une épaisseur comprise
5 entre 0,3 et 6 nm, notamment entre 0,5 et 4 nm et en particulier entre 1 et 2 nm.

Dans le cadre de la présente invention, le précurseur de A mis en œuvre est choisi dans le groupe
10 constitué par un précurseur d'indium, un précurseur de gallium, un précurseur d'aluminium et leurs mélanges. Tous les précurseurs d'indium, d'aluminium et de gallium connus de l'homme du métier et notamment les précurseurs se présentant sous forme liquide ou solide
15 sont utilisables dans la présente invention.

Avantageusement, le précurseur de A est choisi parmi les sels de A, les halogénures de A, les oxydes de A et les composés organométalliques de A. Par « composé organométallique de A », on entend, plus
20 particulièrement, un composé de A tri-substitué, un carboxylate de A ou un phosphonate de A.

Par « composé de A tri-substitué », on entend dans le cadre de la présente invention un composé de formule $(R_1)_3A$ dans laquelle chaque R_1 ,
25 identique ou différent, représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy.

Par « carboxylate de A », on entend dans le
30 cadre de la présente invention un composé de formule $(R_2COO)_3A$ dans laquelle chaque R_2 , identique ou

différent, représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy.

5 Par « phosphonate de A », on entend dans le cadre de la présente invention un composé de formule $[R_3-P(OR_4)(OR_5)O]_3A$ dans laquelle

- chaque R_3 , identique ou différent, représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de
10 carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy ;

- chaque R_4 , identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un groupe
15 hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy et

- chaque R_5 , identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un groupe
20 hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy.

Dans le cadre de la présente invention et sauf mention contraire, on entend par « groupe alkyle »
25 un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 20 atomes de carbone, notamment de 1 à 15 atomes de carbone et, en particulier, de 1 à 10 atomes de carbone.

Dans le cadre de la présente invention, on
30 entend par « groupe alcényle » un groupe alcényle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement

substitué, de 2 à 20 atomes de carbone, notamment de 2 à 15 atomes de carbone et, en particulier, de 2 à 10 atomes de carbone.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « groupe alcoxy » un atome d'oxygène substitué par un alkyle tel que précédemment défini.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « groupe aryle » un groupe aromatique mono- ou polycyclique, éventuellement substitué, ayant de 6 à 20 atomes de carbone, notamment de 6 à 14 atomes de carbone, en particulier, de 6 à 8 atomes de carbone.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « groupe aryloxy » un atome d'oxygène substitué par un aryle tel que précédemment défini.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « éventuellement substitué » un radical substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi : un groupe alkyle, un groupe alcoxy, un halogène, un hydroxy, un cyano, un trifluorométhyle ou un nitro.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « halogène » un fluor, chlore, brome ou iode.

A titre d'exemples de précurseur de A utilisables dans le cadre de la présente invention, lorsque A est l'indium, on peut citer le trichlorure d'indium, le triéthyl-indium, le triacétate d'indium, le tri(acétyl-acétonate) d'indium, le trioctanoate d'indium, le tristéarate d'indium, la trilaurate d'indium, le tripalmitate d'indium, la trimyristate d'indium, le trioléate d'indium et leurs mélanges.

Dans le cadre de la présente invention, le précurseur de B mis en œuvre est choisi dans le groupe constitué par un précurseur d'antimoine, un précurseur d'arsenic, un précurseur de phosphore, un précurseur d'azote et leurs mélanges. Tous les précurseurs d'antimoine, d'arsenic, de phosphore et d'azote connus de l'homme du métier et notamment les précurseurs se présentant sous forme liquide ou solide sont utilisables dans la présente invention.

Avantageusement, le précurseur de B mis en œuvre dans la présente invention est un composé de formule $B(F(R_6)_3)_3$ ou de formule $B(R_7)_3$ dans lesquelles

- chaque F est choisi dans le groupe constitué par la silice (Si), le germanium (Ge) et l'étain (Sn) ;

- chaque R_6 , identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 1 à 6 atomes de carbone et, en particulier, de 1 à 3 atomes de carbone et

- chaque R_7 , identique ou différent, est un atome d'hydrogène, un halogène tel que le chlore (Cl), brome (Br), iode (I) ou fluor (F) ou un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 1 à 6 atomes de carbone et, en particulier, de 1 à 3 atomes de carbone.

En particulier, un précurseur de B et notamment un précurseur de phosphore préféré est le composé tris(triméthylsilyl) de B de formule $B(Si(CH_3)_3)_3$ ou $B(TMS)_3$.

Dans le cadre de la présente invention, le précurseur de zinc mis en œuvre est choisi dans le groupe constitué par les sels de zinc, les halogénures de zinc, les oxydes de zinc et les composés organométalliques de zinc. Par « composé organométallique de zinc », on entend, plus particulièrement, un composé de zinc bi-substitué, un carboxylate de zinc ou un phosphonate de zinc.

Par « composé de zinc bi-substitué », on entend dans le cadre de la présente invention un composé de formule $(R_8)_2Zn$ dans laquelle chaque R_8 , identique ou différent, représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy.

Par « carboxylate de zinc », on entend dans le cadre de la présente invention un composé de formule $(R_9COO)_2Zn$ dans laquelle chaque R_9 , identique ou différent, représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy.

Par « phosphonate de zinc », on entend dans le cadre de la présente invention un composé de formule $[R_{10}-P(OR_{11})(OR_{12})O]_2Zn$ dans laquelle

- chaque R_{10} , identique ou différent, représente un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical aryle ou un radical aryloxy ;

- chaque R_{11} , identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical
5 aryle ou un radical aryloxy et

- chaque R_{12} , identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone tel qu'un radical alkyle, un radical alcényle, un radical alcoxy, un radical
10 aryle ou un radical aryloxy.

Les radicaux alkyle, alcényle, alcoxy, aryle et aryloxy sont tels que définis pour les précurseurs de A.

15 Dans le cadre de la présente invention, le précurseur de soufre mis en œuvre est choisi dans le groupe constitué par un thiol aliphatique, le soufre élémentaire dissous dans un solvant organique et un composé de formule $S(Si(R_{13})_3)_2$ dans laquelle chaque R_{13} ,
20 identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 1 à 6 atomes de carbone et, en particulier, de 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, le thiol aliphatique est
25 de formule $C_nH_{2n+1}-SH$ avec n représentant un nombre entier compris entre 1 et 25, notamment entre 5 et 20 et, en particulier, entre 8 et 18. A titre de thiols aliphatiques utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer l'octanethiol ($n = 8$),
30 l'octadécaneethiol ($n = 18$), le dodécaneethiol ($n = 12$) et leurs mélanges.

Avantageusement, le solvant organique dans lequel le soufre élémentaire est dissous est choisi parmi les trialkylphosphines dans lesquelles le groupe alkyle comprend de 4 à 12 atomes de carbone et les alcènes. A titre d'exemples de solvants organiques utilisables, on peut citer le 1-octadécène, la tributylphosphine et la trioctylphosphine.

Dans le cadre de la présente invention, le précurseur de E éventuellement mis en œuvre est choisi dans le groupe constitué par un précurseur d'oxygène, un précurseur de sélénium, un précurseur de tellure et leurs mélanges.

Avantageusement, le précurseur de E est choisi parmi le sélénium élémentaire dissous dans un solvant organique ; le tellure élémentaire dissous dans un solvant organique ; l'acétate de zinc ; une phosphine séléniure ; un phosphine oxyde ; un composé de formule $E'(Si(R_{14})_3)_2$ dans laquelle E' représente Se ou Te et chaque R_{14} , identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 1 à 6 atomes de carbone et, en particulier, de 1 à 3 atomes de carbone, et leurs mélanges.

Avantageusement, le solvant organique dans lequel le sélénium élémentaire et/ou le tellure élémentaire sont dissous est choisi parmi les trialkylphosphines dans lesquelles le groupe alkyle comprend de 4 à 12 atomes de carbone et les alcènes. A titre d'exemples de solvants organiques utilisables, on

peut citer le 1-octadécène, la tributylphosphine et la trioctylphosphine.

Plus particulièrement, les phosphines sélénure et oxyde susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention sont respectivement choisis parmi les trialkylphosphines sélénure et les trialkylphosphines oxyde dans lesquelles le groupe alkyle comprend de 4 à 12 atomes de carbone.

Le mélange d'au moins un précurseur de A, d'au moins un précurseur de B, d'au moins un précurseur de zinc, d'au moins un précurseur de soufre et éventuellement d'au moins un précurseur de E, notamment le mélange préparé à l'étape (a) du procédé de l'invention, est effectué dans un solvant organique.

Avantageusement, ledit solvant organique est un alcane, une amine secondaire ou tertiaire, ou un alcène ayant un point d'ébullition supérieur à T_2 i.e. supérieur à la température choisie pour l'étape (b) du procédé selon l'invention.

Par « alcane », on entend, dans le cadre de la présente invention, un alcane linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 40 atomes de carbone, notamment de 10 à 25 atomes de carbone et, en particulier, de 14 à 20 atomes de carbone.

Par « amine secondaire ou tertiaire », on entend, dans le cadre de la présente invention, notamment les dialkylamines et trialkylamines dont le groupe alkyle comprend de 4 à 24 atomes de carbone, notamment de 8 à 20 atomes de carbone. A titre d'exemple, l'amine secondaire (tertiaire) susceptible

d'être utilisée dans le cadre de la présente invention est la dioctylamine (trioctylamine) qui comporte 8 atomes de carbone par chaîne alkyle.

Par « alcène », on entend, dans le cadre de la présente invention, un alcène linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 2 à 40 atomes de carbone, notamment de 10 à 25 atomes de carbone et, en particulier, de 14 à 20 atomes de carbone.

Un solvant plus particulièrement utilisé pour préparer le mélange de précurseurs dans le procédé selon l'invention est le 1-octadécène.

De plus, le mélange de précurseurs dans ledit solvant peut contenir en outre une amine primaire. Avantageusement, l'amine primaire est une alkylamine dont le groupe alkyle comprend de 4 à 24 atomes de carbone, notamment de 8 à 20 atomes de carbone. A titre d'exemple, l'amine primaire susceptible d'être utilisée dans le cadre de la présente invention est l'héxadécylamine (HDA qui est une alkylamine à 16 atomes de carbone).

La concentration du précurseur de A et celle du précurseur de B dans le mélange lors de l'étape (a) du procédé est comprise entre 2,5 et 150 mmol/L, notamment entre 5 et 100 mmol/L et en particulier entre 10 et 20 mmol/L.

La concentration du précurseur de zinc et celle du précurseur de soufre éventuellement avec le précurseur de E est comprise entre 5 et 300 mmol/L, notamment entre 10 et 200 mmol/L et en particulier entre 20 et 40 mmol/L.

Lorsque la coquille du nanocristal est multicouche, les précurseurs des différents éléments, métaux et métalloïdes constituant les couches autres que la couche externe de la coquille sont présents, dans le mélange réactionnel, à une concentration comprise entre 5 et 300 mmol/L, notamment entre 10 et 200 mmol/L et en particulier entre 20 et 40 mmol/L.

La présente invention est basée sur l'étape essentielle de chauffage progressif du mélange réactionnel comprenant au moins un précurseur de A, au moins un précurseur de B, au moins un précurseur de zinc, au moins un précurseur de soufre et éventuellement au moins un précurseur de E. Au cours de cette étape, le chauffage progressif du mélange de la température initiale du mélange i.e. la température T_1 à une température élevée T_2 permet d'obtenir successivement la formation du cœur du nanocristal suivie de la formation de la coquille. Dans le cas d'une coquille multicouche, la formation de la coquille consiste en la formation successive des couches consécutives de la coquille.

Avantageusement, la température T_1 du mélange de précurseurs est inférieure à 50°C, notamment inférieure à 40°C et, en particulier, inférieure à 30°C. Plus particulièrement, le mélange de précurseurs est à température ambiante. Par « température ambiante », on entend une température de 20°C $\pm$ 5°C.

La température T_2 est supérieure à 180°C, notamment supérieure à 210°C, en particulier comprise entre 210°C et 320°C, et, plus particulièrement,

comprise entre 230°C et 300°C. Avantageusement, la température T_2 est de l'ordre de 270°C. Par « de l'ordre de 270°C », on entend à une température de 270°C $\pm$ 20°C et notamment une température de 270°C $\pm$ 10°C.

Dans une première forme de mise en œuvre de l'étape de chauffage et notamment l'étape (b) du procédé selon l'invention, le passage de la température T_1 à la température T_2 se fait de façon croissante linéaire.

Avantageusement, l'augmentation linéaire de la température est effectuée avec une rampe de 1 à 20°C par seconde, notamment une rampe de 2,5 à 15°C par seconde et, plus particulièrement, une rampe de 5 à 10°C par seconde.

Dans une seconde forme de mise en œuvre de l'étape de chauffage et notamment l'étape (b) du procédé selon l'invention, le passage de la température T_1 à la température T_2 se fait de façon croissante avec au moins un palier.

Par « palier », on entend une température T comprise entre T_1 et T_2 qui est maintenue constante pendant un temps compris entre 5 secondes et 2 heures, notamment entre 15 secondes et 1 heure, en particulier entre 30 secondes et 30 minutes et, plus particulièrement, entre 1 minute et 15 minutes. L'augmentation de la température entre les températures T_1 et T_2 peut présenter de 1 à 10 paliers et notamment de 2 à 5 paliers. Entre T_1 et le premier palier, entre

deux paliers consécutifs et entre le dernier palier et T_2 , la température est augmentée de façon linéaire dans les conditions telles que définies pour la première forme de mise en œuvre de l'étape de chauffage.

5

Lors de l'étape de chauffage du procédé de l'invention (i.e. étape (b)), une fois la température T_2 atteinte, cette température peut être maintenue constante pendant une durée comprise entre 5 minutes et 10 5 heures, notamment entre 15 minutes et 3,5 heures et, en particulier, entre 30 minutes et 2 heures.

L'homme du métier connaît différentes techniques et différents moyens permettant de porter progressivement le mélange de précurseurs de la 15 température T_1 à la température T_2 . A titre d'exemples, on peut citer l'utilisation d'un ballon ou réacteur contenant le mélange de précurseurs, thermostaté programmable ou l'utilisation d'un bain chauffé au préalable à la température requise qui peut être la 20 température d'un palier ou la température T_2 dans lequel est plongé le ballon ou le réacteur contenant le mélange de précurseurs.

Tous les précurseurs mis en œuvre dans le 25 cadre de la présente invention sont soit des produits accessibles dans le commerce, soit des produits pour lesquels l'homme du métier connaît au moins un procédé de préparation.

Dans une première variante de l'étape (a) 30 du procédé selon l'invention, les différents précurseurs mis en œuvre à savoir le précurseur de A,

le précurseur de B, le précurseur de zinc, le précurseur de soufre et, éventuellement, le précurseur de E sont mélangés ensemble après avoir été, éventuellement, préparés au préalable. Avantageusement, lorsqu'au moins un des précurseurs mis en œuvre à l'étape (a) du procédé est préparé au préalable, il est préparé dans un solvant aprotique identique ou différent et, avantageusement, identique au solvant mis en œuvre lors de l'étape (a).

Lors de la préparation du mélange, les différents précurseurs peuvent être ajoutés au solvant tel que précédemment défini en même temps, les uns après les autres et/ou par groupe d'au moins deux précurseurs. En fonction des précurseurs mis en œuvre, l'homme du métier saura déterminer la meilleure façon d'introduire les précurseurs dans le mélange.

L'exemple ci-après est un exemple de la première variante de l'étape (a) du procédé selon l'invention. Dans cet exemple, le précurseur de A est le trimyrystate d'indium préparé au préalable (étape (i)), le précurseur de B est le tris(triméthylsilyl)phosphine ($P(TMS)_3$), le précurseur de zinc est le distéarate de zinc et le précurseur de soufre est le dodécane-thiol (DDT).

Dans cet exemple, l'étape (a) du procédé correspond aux étapes (ii) et (iii) avec une étape préalable (i), lesdites étapes consistant à :

i) préparer le trimyrystate d'indium par réaction d'acétate d'indium avec trois équivalents de l'acide myristique ($CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$) dans de l'octadécène en chauffant à environ $100^\circ C$ sous vide

primaire pendant une heure. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante et stocké sous atmosphère inerte (azote ou argon) ;

ii) placer la quantité requise du
5 précurseur d'indium préparé à l'étape (i) dans un ballon ou réacteur sous flux d'argon ou d'azote et agitation et, éventuellement, le diluer avec de l'octadécène ;

iii) ajouter dans ce mélange, à température
10 ambiante, le $P(TMS)_3$, le distéarate de zinc et le dodécanethiol.

Après l'étape (iii), le mélange réactionnel ainsi obtenu est soumis aux étapes (b) et (c) du procédé de l'invention.

15

Dans une seconde variante de l'étape (a) du procédé selon l'invention, au moins un des différents précurseurs mis en œuvre, à savoir au moins un précurseur choisi parmi le précurseur de A, le
20 précurseur de B, le précurseur de zinc, le précurseur de soufre et, éventuellement, le précurseur de E, est préparé *in situ* lors de l'étape (a).

Dans cette variante, chacun des précurseurs non préparés *in situ* peut être ajouté, au solvant dans
25 lequel le (ou les) précurseur(s) est(sont) préparé(s), avant, pendant et/ou après cette préparation et ce indifféremment les uns des autres. L'ajout des précurseurs peut se faire les uns après les autres et/ou par groupe d'au moins deux précurseurs. En
30 fonction des précurseurs utilisés et des conditions mises en œuvre pour préparer *in situ* un (ou des)

précurseur(s), l'homme du métier saura déterminer la meilleure façon d'introduire les précurseurs non préparés *in situ* dans le mélange.

L'exemple ci-après est un exemple de la
5 seconde variante de l'étape (a) du procédé selon l'invention. Dans cet exemple, le précurseur de A est le trimyrystate d'indium préparé *in situ* à partir de triacétate d'indium et d'acide myristique, le précurseur de B est le $P(TMS)_3$, le précurseur de zinc
10 est le distéarate de zinc et le précurseur de soufre est le DDT. L'étape (a) comprend les étapes successives (i'), (ii') et (iii') consistant à :

i') mélanger le triacétate d'indium, l'acide myristique et le $P(TMS)_3$ dans un ballon ;

15 ii') chauffer le mélange de l'étape (i') à une température comprise entre 50 et 150°C (notamment à 110°C) pendant une période de 30 min à 3 heures (notamment pendant 1 heure) sous vide primaire (notamment un vide de l'ordre de 10^{-2} mBar) pour former
20 le précurseur d'indium ;

iii') purger le mélange de l'étape (ii') avec du gaz inerte (argon ou azote) et ajouter le $P(TMS)_3$ et le DDT.

Après l'étape (iii'), le mélange
25 réactionnel ainsi obtenu est soumis aux étapes (b) et (c) du procédé de l'invention.

Il convient de remarquer que, dans cet exemple particulier, les précurseurs de phosphore et de soufre sont ajoutés après la préparation du précurseur
30 d'indium pour éviter qu'ils ne s'évaporent en partie à 100°C sous vide.

Avantageusement, les étapes (a) et (b) du procédé de l'invention sont effectuées sous agitation. Différents moyens connus de l'homme du métier peuvent être utilisés pour agiter le mélange mis en œuvre lors des étapes (a) et (b) du procédé de l'invention. A titre d'exemples, le mélange peut être agité en utilisant un agitateur, un barreau magnétique, un bain à ultrasons ou un homogénéisateur.

10

Lors de l'étape (c) du procédé selon l'invention, les nanocristaux obtenus sont purifiés à partir du mélange réactionnel. L'homme du métier connaît différentes techniques pour cette purification mettant en œuvre une étape de précipitation, une étape de dilution et/ou une étape de filtration. Les techniques mises en œuvre dans l'art antérieur pour purifier des nanocristaux luminescents sont utilisables dans le cadre de l'étape (c) du procédé de l'invention.

20

Avantageusement, l'étape (c) du procédé est mise en œuvre à une température inférieure à la température T_2 . Ainsi, le mélange réactionnel obtenu suite à l'étape (b) du procédé est refroidi ou laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Ensuite, les nanocristaux sont purifiés par précipitation en utilisant un solvant ou un mélange de solvants appropriés.

On peut utiliser, par exemple, un mélange d'un alcool tel que du méthanol et de chloroforme (avantageusement en une proportion 1:1 vol:vol) pour diluer le mélange réactionnel obtenu suite à l'étape

30

(b) jusqu'au double volume, et ensuite précipiter avec un excès d'acétone. Les nanocristaux sont récupérés par centrifugation et peuvent ensuite être dispersés dans des solvants organiques tels que l'hexane, le toluène
5 ou le chloroforme. L'étape (c) de purification du procédé selon l'invention peut éventuellement être répétée une ou plusieurs fois.

La présente invention concerne tout
10 nanocristal présentant (i) un cœur comprenant un semi-conducteur comprenant A représentant un métal ou métalloïde à l'état d'oxydation +III et B représentant un élément à l'état d'oxydation -III, revêtu par (ii) une coquille dont la partie externe comprend un semi-
15 conducteur de formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$, avec E représentant un élément à l'état d'oxydation -II et x étant un nombre décimal tel que $0 \leq x < 1$, susceptible d'être obtenu par un procédé selon la présente invention.

Plus particulièrement, la présente
20 invention concerne un nanocristal présentant un cœur comprenant un semi-conducteur comprenant de l'indium et du phosphore, revêtu par une coquille dont la partie externe comprend un semi-conducteur comprenant du zinc et du soufre, susceptible d'être obtenu par un procédé
25 selon l'invention, possédant un rendement quantique de fluorescence supérieur à 45% à température ambiante, notamment supérieur 50% et plus particulièrement supérieur à 55%.

L'homme du métier connaît différentes
30 techniques permettant, pour un nanocristal donné, d'obtenir son rendement quantique de fluorescence à

température ambiante. A titre d'exemple, on peut citer la technique consistant à comparer l'intensité d'émission intégrée spectralement, d'une dispersion de nanocristaux selon l'invention dans de l'hexane de densité optique X à une longueur d'onde d'excitation Y avec celle d'une solution de rhodamine G6 dans de l'éthanol de même intensité optique et à la même longueur d'onde d'excitation.

Les nanocristaux présentant un cœur comprenant un semi-conducteur comprenant de l'indium et du phosphore, revêtus par une coquille dont la partie externe comprend un semi-conducteur comprenant du zinc et du soufre objet de la présente invention possèdent une largeur de raie de photoluminescence inférieure à 80 nm, avantageusement inférieure à 60 nm et en particulier inférieure à 50 nm.

La présente invention concerne l'utilisation d'un nanocristal susceptible d'être préparé selon un procédé de l'invention ou d'un nanocristal selon l'invention dans une diode électroluminescente, dans une cellule photovoltaïque et pour le marquage fluorescent de molécules chimiques ou biologiques.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif, et faisant référence aux figures annexées.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 présente les spectres d'absorption UV-vis des prélèvements effectués lors de l'expérience décrite au point II ci-après.

5 La Figure 2 présente les spectres de photoluminescence des prélèvements effectués lors de l'expérience décrite au point II ci-après. La longueur d'onde d'excitation est de 420 nm.

La Figure 3 présente les spectres de
10 photoluminescence des échantillons préparés selon le protocole décrit au point III ci-après. La longueur d'onde d'excitation est de 420 nm.

La Figure 4 est une représentation de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps d'irradiation avec une lampe UV (365 nm) en présence de
15 l'air. Les nanocristaux cœur InP sont comparés aux nanocristaux préparés avec une faible quantité de dodécane-thiol (In:DDT=1:0,3) et aux nanocristaux cœur/coquille InP/ZnS synthétisés avec le protocole
20 décrit au point I ci-après (In:DDT=1:1).

La Figure 5 présente le diffractogramme de rayons X sur poudre d'un échantillon préparé selon le procédé décrit au point II ci-après, mais en utilisant 0,06 mmol de $P(TMS)_3$ et une température de 240°C
25 pendant 1 heure.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Toutes les manipulations de matériaux sensibles à l'air sont faites en boîte à gants ou en
30 utilisant une rampe à vide (technique de Schlenk).

Pour les caractérisations, les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés sur un spectromètre Hewlett-Packard 8452A (domaine spectral en longueur d'onde : 190-820 nm, résolution 2 nm), les spectres de photoluminescence ont été acquis avec un spectromètre Hitachi F-4500. Pour ces mesures spectroscopiques, les solutions colloïdales de nanocristaux diluées dans de l'hexane ont été placées dans des cuvettes en quartz de chemin optique 1 cm. Les rendements quantiques de fluorescence à température ambiante ont été obtenus par comparaison de l'intensité d'émission – intégrée spectralement – de la dispersion de nanocristaux dans l'hexane avec celle d'une solution de rhodamine 6G dans l'éthanol, les deux solutions ayant la même densité optique ($< 0,03$) à la longueur d'onde d'excitation (490 nm). Les diffractogrammes RX ont été obtenus sur un appareil Philips X'Pert, utilisant une source de Co, à 50 kV et 35 mA.

Tous les produits sauf le distéarate de zinc (Riedel de Haën) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés tels que : acétate d'indium (pureté 99,99%), acide myristique (pureté $>99\%$), distéarate de zinc (pureté 90%), dodécane-1-thiol (pureté 97%), 1-octadécène (pureté 90%).

25

I Protocole standard

I.A. Préparation du précurseur d'indium (myristate d'indium)

2 mmol de triacétate d'indium, 6 mmol d'acide myristique et 20 mL de 1-octadécène sont placés dans un ballon de 50 mL et mélangés à l'aide d'un

agitateur magnétique sous atmosphère inerte (argon ou azote). La température est montée à 110°C et le ballon est évacué à l'aide d'une pompe à vide primaire pendant 1 heure (pression dans le ballon de l'ordre de 10^{-2} mbar). On obtient une solution homogène et incolore. Le ballon est ensuite rempli de gaz inerte (argon ou azote) et refroidi à température ambiante. La solution de précurseur est conservée sous atmosphère inerte, par exemple dans une boîte à gants.

10

I.B. Synthèse de nanocristaux cœur/coquille

InP/ZnS

Sous atmosphère inerte, 1 mL du précurseur d'indium, préparé comme décrit au point I.A, 0,2 mmol de distéarate de zinc, 0,1 mmol de $P(TMS)_3$, 0,2 mmol de dodécaneethiol et 6 mL de 1-octadécène sont placés dans un ballon tricol de 50 mL équipé d'un condenseur et mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique. Le mélange est chauffé à 230-300°C avec une rampe d'environ 5°C/seconde et gardé à cette température pendant 1 à 3 heures.

Après refroidissement à température ambiante, les nanocristaux InP/ZnS sont isolés par ajout d'un équivalent en volume d'un mélange chloroforme/méthanol (1:1 vol:vol) et de 10 équivalents en volume d'acétone, puis par centrifugation. Le précipité résultant contenant les nanocristaux peut être dispersé dans des solvants organiques tels que l'hexane, le toluène ou le chloroforme.

30

**II. Protocole pour la synthèse sans
préparation préalable de la solution du précurseur
d'indium.**

Dans un ballon de 50 mL équipé d'un
5 condenseur, 0,1 mmol de triacétate d'indium, 0,3 mmol
d'acide myristique, 0,1 mmol de distéarate de zinc et
8,6 mL de 1-octadécène sont placés et mélangés à l'aide
d'un agitateur magnétique sous atmosphère inerte.

La température est montée à 110°C et le
10 ballon est évacué à l'aide d'une pompe à vide primaire
pendant 1 heure (pression dans le ballon de l'ordre de
10⁻² mbar). On obtient une solution homogène et
incolore. Le ballon est ensuite rempli du gaz inerte
(argon ou azote) et refroidi à température ambiante
15 (facultatif). 0,1 mmol de P(TMS)₃ et 1 mmol, dilué dans
1 mL de 1-octadécène, sont ajoutés au mélange qui est
chauffé à 270°C avec une rampe d'environ 5°C/seconde et
gardé à cette température pendant 150 minutes.

Des prélèvements sont effectués
20 périodiquement (0,1 mL du mélange réactionnel, dilué
avec 1 mL de chloroforme) et analysés par spectroscopie
d'absorption UV-vis et de photoluminescence.

Après refroidissement à température
ambiante, les nanocristaux InP/ZnS sont isolés par
25 ajout d'un équivalent en volume d'un mélange
chloroforme/méthanol (1:1 vol:vol) et de 10 équivalents
en volume d'acétone, suivi par centrifugation. Le
précipité résultant contenant les nanocristaux peut
être dispersé dans des solvants organiques tels que
30 l'hexane, le toluène ou le chloroforme.

III. Variants du Protocole du point II

Dans cet exemple, la synthèse des nanocristaux cœur/coquille InP/ZnS a été effectuée selon des variants du protocole II précédemment décrit.

5 Les protocoles suivent le procédé décrit au point II, mais en utilisant les paramètres **réactionnels** résumés dans le tableau 2 suivant :

Pic d'émission de l'échantillon (nm)	In(ac) ₃ :AM:DDT:Zn(st) ₂ ¹	Température (°C)	Temps de réaction (heures)
585 nm	1 :3.5 :1 :1	270	3
546 nm	1 :3.5 :0.3 :1	270	1,5
534 nm	1 :3.5 :1 :1*	270	1,5
508 nm	1 :3.5 :1 :1	240	1
490 nm	1 :1 :1 :1	270	2

¹ In(ac)₃ : triacétate d'indium ; AM : acide myristique ; DDT : dodécaneethiol ; Zn(st)₂ : distéarate de zinc.

* pour cette réaction, l'octadécaneethiol a été utilisé au lieu du dodécaneethiol (DDT).

15 IV. Caractérisation des nanocristaux obtenus selon le procédé de l'invention

IV.A. Propriétés optiques

Il existe deux moyens pour contrôler la taille des nanocristaux obtenus et par conséquent leur couleur d'émission : 1) avec le temps de réaction 2) en
20 ajustant les paramètres réactionnels.

Les spectres d'absorption UV-vis et de photoluminescence des échantillons obtenus après le procédé tel que décrit au point II sont montrés aux
25 Figures 1 et 2, respectivement. Les spectres de photoluminescence des échantillons obtenus avec le

procédé tel que décrit au point III sont présentés à la Figure 3.

Le pic excitonique des échantillons est clairement prononcé, surtout pour ceux obtenus entre 5 minutes et 120 minutes de temps de réaction (Figure 1). Cette caractéristique indique une faible dispersion en taille qui se confirme en analysant les largeurs des raies dans les spectres de photoluminescence (Figure 2) qui se situent autour de 40-50 nm (FWHM, largeur de raie à mi-hauteur).

IV.B. Stabilité des propriétés optiques

Pour l'application technologique des nanocristaux fluorescents, une attention particulière doit être accordée à la stabilité de leurs propriétés optiques dans le temps et notamment au vieillissement sous irradiation.

Afin de tester la stabilité des échantillons obtenus, on leur a fait subir une irradiation en continu avec une lampe UV émettant à 365 nm.

Cette dernière est placée à 4 cm de distance des échantillons qui se trouvent dans des cuvettes en quartz en présence de l'air. La puissance d'irradiation à cette distance est d'environ 2-3 mW.

La Figure 4 montre l'évolution de l'intensité de photoluminescence de 3 échantillons différents.

On observe une diminution rapide pour les nanocristaux d'InP sans coquille de ZnS (nanocristaux ne faisant pas partie de la présente invention et

utilisés à titre de comparaison) qui perdent la quasi-totalité de leur émission au bout de 10-15 heures d'irradiation.

De même, un échantillon ayant une coquille fine (In:DDT=1:0,3) préparé selon le procédé tel que décrit au point I présente une stabilité des propriétés optiques améliorées comparée à celle des nanocristaux sans coquille ZnS. Ainsi, au bout de 12 heures d'irradiation, 50% de l'intensité de photoluminescence initiale est encore détectée, et l'émission ne devient quasi-éteinte qu'après 40-50 heures.

Enfin, l'échantillon cœur/coquille fabriqué avec une quantité de précurseur de soufre supérieure (In:DDT=1:1) se comporte complètement différemment. Au début de l'irradiation (0-10 heures), on observe une augmentation de l'intensité de photoluminescence à environ 140% de sa valeur initiale. Même après 45 heures (arrêt de l'expérience) plus de 110% de l'intensité initiale est mesurée, ce qui confirme la très bonne photo-stabilité de l'échantillon.

IV.C Analyse physico-chimique par diffractométrie de rayons X

Le diffractogramme de rayons X sur poudre pour un échantillon cœur/coquille visible en Figure 5 confirme l'hétérostructure InP/ZnS. L'échantillon cœur/coquille utilisé dans cet exemple a été préparé selon le procédé tel que décrit au point II ci-après.

Les pics, élargis du fait de la taille nanométrique des cristallites, comprennent à la fois la contribution de la phase cubique d'InP (carte de

« Joint Committee on Powder Diffraction Standards », JCPDS, No. 100216) et de la structure blende de zinc ZnS (carte JCPDS No. 003-1093).

Références

1. Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J., SYNTHESIS AND
5 CHARACTERIZATION OF INP QUANTUM DOTS. Journal of
Physical Chemistry 1994, 98, (19), 4966-4969.
2. Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.;
Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.;
10 Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.;
Heath, J. R., Synthesis of size-selected, surface-
passivated InP nanocrystals. Journal of Physical
Chemistry 1996, 100, (17), 7212-7219.
- 15 3. Micic, O. I.; Sprague, J. R.; Curtis, C.
J.; Jones, K. M.; Machol, J. L.; Nozik, A. J.; Giessen,
H.; Fluegel, B.; Mohs, G.; Peyghambarian, N., SYNTHESIS
AND CHARACTERIZATION OF INP, GAP, AND GAINP2 QUANTUM
DOTS. Journal of Physical Chemistry 1995, 99, (19),
20 7754-7759.
4. Battaglia, D.; Peng, X. G., Formation of
high quality InP and InAs nanocrystals in a
noncoordinating solvent. Nano Letters 2002, 2, (9),
25 1027-1030.
5. Micic, O. I.; Smith, B. B.; Nozik, A.
J., Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe2
shells on InP cores: Experiment and theory. Journal of
30 Physical Chemistry B 2000, 104, (51), 12149-12156.

6. Haubold, S.; Haase, M.; Kornowski, A.; Weller, H., Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles. *Chemphyschem* 2001, 2, (5), 331-334.
- 5 7. Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X., Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared. *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129, (50), 15432-15433.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'un nanocristal
présentant (i) un cœur comprenant un semi-conducteur
5 comprenant A représentant un métal ou métalloïde à
l'état d'oxydation +III et B représentant un élément à
l'état d'oxydation -III, revêtu par (ii) une coquille
dont la partie externe comprend un semi-conducteur de
formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$, avec E représentant un élément à
10 l'état d'oxydation -II et x étant un nombre décimal tel
que $0 \leq x < 1$,

caractérisé en ce que ledit procédé
comprend une étape consistant à porter un mélange d'au
moins un précurseur de A, d'au moins un précurseur de
15 B, d'au moins un précurseur de zinc, d'au moins un
précurseur de soufre et éventuellement d'au moins un
précurseur de E, d'une température T_1 à une température
 T_2 supérieure à T_1 de façon croissante et de manière à
former, tout d'abord, ledit cœur puis ladite coquille.

20

2) Procédé de préparation selon la
revendication 1, caractérisé en ce que ledit procédé
comprend les étapes suivantes :

a) préparer un mélange d'au moins un
25 précurseur de A, d'au moins un précurseur de B, d'au
moins un précurseur de zinc, d'au moins un précurseur
de soufre et éventuellement d'au moins un précurseur de
E, à ladite température T_1 ,

b) porter le mélange obtenu à l'étape (a) à
30 ladite température T_2 ,

c) purifier les nanocristaux présentant un cœur comprenant un semi-conducteur de formule AB entouré d'une coquille dont la couche externe comprend un semi-conducteur de formule $\text{ZnS}_{1-x}\text{E}_x$, obtenus à l'étape (b).

3) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit nanocristal a un diamètre inférieur à 15 nm, notamment inférieur à 12 nm et en particulier inférieur à 10 nm.

4) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit précurseur de A est choisi dans le groupe constitué par un précurseur d'indium, un précurseur de gallium, un précurseur d'aluminium et leurs mélanges.

5) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur de A est choisi parmi les sels de A, les halogénures de A, les oxydes de A et les composés organométalliques de A.

6) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur de B est choisi dans le groupe constitué par un précurseur d'antimoine, un précurseur d'arsenic, un précurseur de phosphore, un précurseur d'azote et leurs mélanges.

7) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur de B est un composé de formule $B(F(R_6)_3)_3$ ou de formule $B(R_7)_3$ dans lesquelles :

5 - chaque F est choisi dans le groupe constitué par la silice (Si), le germanium (Ge) et l'étain (Sn) ;

 - chaque R_6 , identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone et

 - chaque R_7 , identique ou différent, est un atome d'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone.

8) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur de zinc est choisi dans le groupe constitué par les sels de zinc, les halogénures de zinc, les oxydes de zinc et les composés organométalliques de zinc.

9) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur de soufre est choisi dans le groupe constitué par un thiol aliphatique, le soufre élémentaire dissous dans un solvant organique et un composé de formule $S(Si(R_{13})_3)_2$ dans laquelle chaque R_{13} ,
30 identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire,

ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone.

10) Procédé de préparation selon l'une
5 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur de E est choisi dans le groupe constitué par un précurseur d'oxygène, un précurseur de sélénium, un précurseur de tellure et leurs mélanges.

10

11) Procédé de préparation selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur de E est choisi parmi le sélénium élémentaire dissous dans un solvant
15 organique ; le tellure élémentaire dissous dans un solvant organique ; l'acétate de zinc ; une phosphine séléniure ; un phosphine oxyde ; un composé de formule $E'(Si(R_{14})_3)_2$ dans laquelle E' représente Se ou Te et chaque R_{14} , identique ou différent, est un groupe alkyle
20 linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué, de 1 à 10 atomes de carbone.

12) Procédé de préparation selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé
25 en ce que ledit mélange est effectué dans un solvant organique.

13) Procédé de préparation selon la
revendication 12, caractérisé en ce que ledit solvant
30 organique est un alcane, une amine secondaire ou

tertiaire, ou un alcène ayant un point d'ébullition supérieur à T_2 .

14) Procédé de préparation selon l'une
5 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit mélange contient en outre une amine primaire.

15) Procédé de préparation selon l'une
10 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température T_1 du mélange de précurseurs est inférieure à 50°C , notamment inférieure à 40°C et, en particulier, inférieure à 30°C .

16) Procédé de préparation selon l'une
15 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température T_2 est supérieure à 180°C , notamment supérieure à 210°C , en particulier comprise entre 210°C et 320°C , et, plus particulièrement,
20 comprise entre 230°C et 300°C .

17) Procédé de préparation selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le passage de la température T_1 à la
25 température T_2 se fait de façon croissante linéaire, avantageusement, avec une rampe de 1 à 20°C par seconde.

18) Procédé de préparation selon l'une
30 quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce

que le passage de la température T_1 à la température T_2 se fait de façon croissante avec au moins un palier.

19) Procédé de préparation selon l'une
5 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, une fois la température T_2 atteinte, cette température peut être maintenue constante pendant une durée comprise entre 5 minutes et 5 heures, notamment entre 15 minutes et 3,5 heures et, en particulier,
10 entre 30 minutes et 2 heures.

20) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 2 à 19, caractérisé en ce que au moins un précurseur choisi parmi le précurseur
15 de A, le précurseur de B, le précurseur de zinc, le précurseur de soufre et, éventuellement, le précurseur de E, est préparé *in situ* lors de l'étape (a).

21) Nanocristal présentant un cœur
20 comprenant un semi-conducteur comprenant de l'indium et du phosphore, revêtu par une coquille dont la partie externe comprend un semi-conducteur comprenant du zinc et du soufre, susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20,
25 caractérisé en ce que ledit nanocristal possède un rendement quantique de fluorescence supérieur à 45% à température ambiante, notamment supérieur 50% et plus particulièrement supérieur à 55%.

30 22) Nanocristal selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit nanocristal possède une

largeur de raie de photoluminescence inférieure à 80 nm, avantageusement inférieure à 60 nm et en particulier inférieure à 50 nm.

- 5 23) Utilisation d'un nanocristal selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22, dans une diode électroluminescente, dans une cellule photovoltaïque et pour le marquage fluorescent de molécules chimiques ou biologiques.

1 / 5

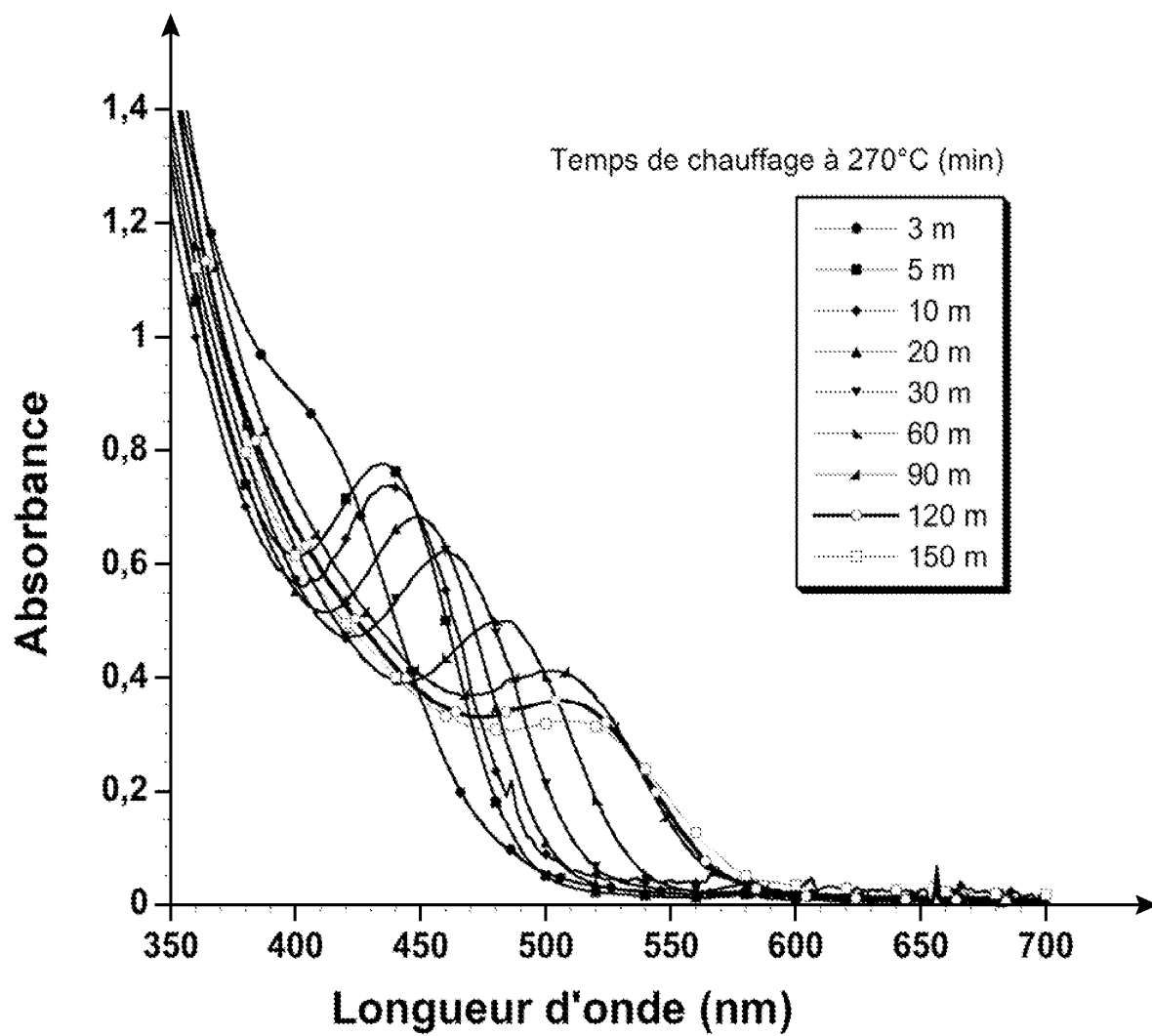


FIG.1

2 / 5

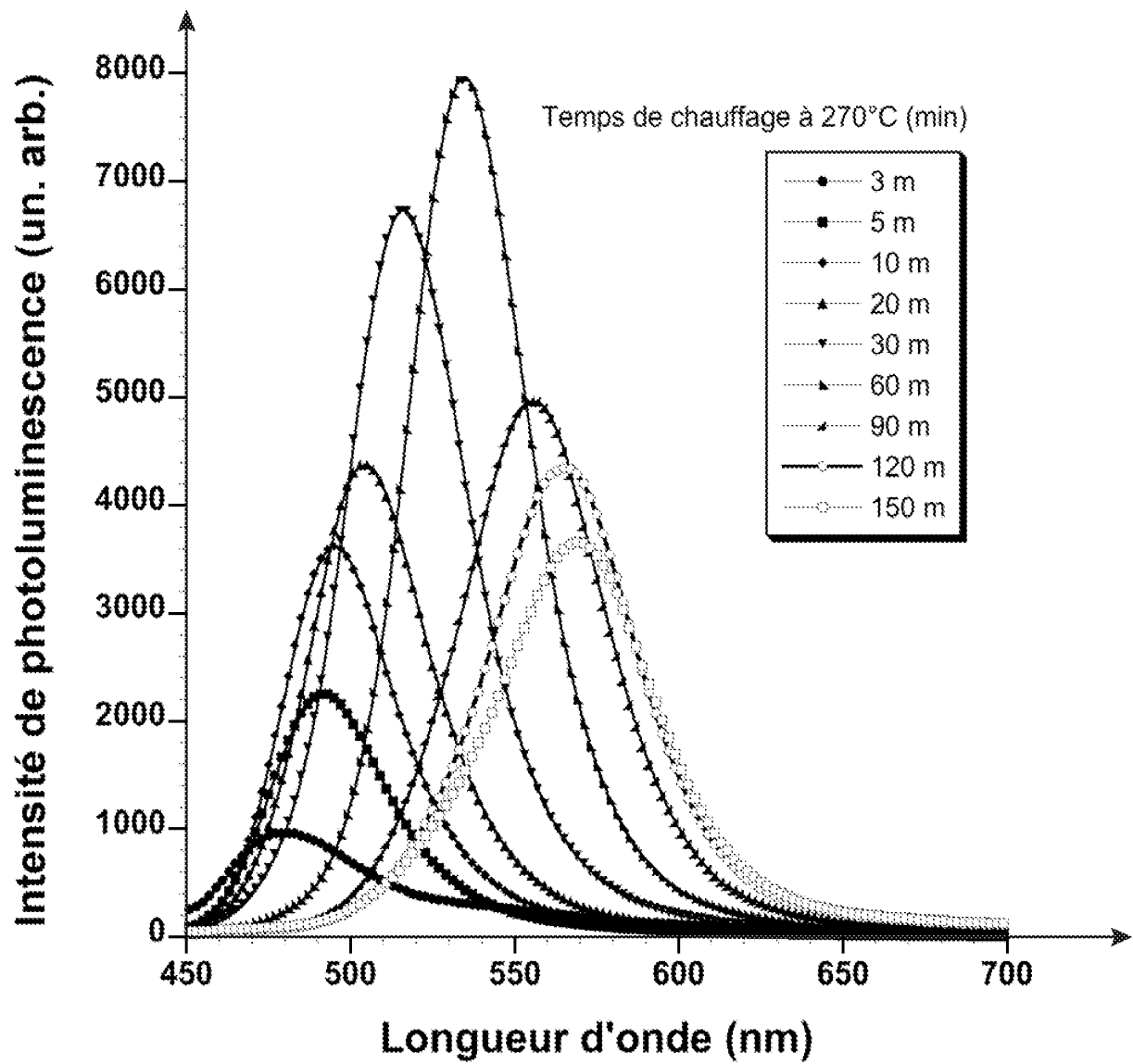


FIG.2

3 / 5

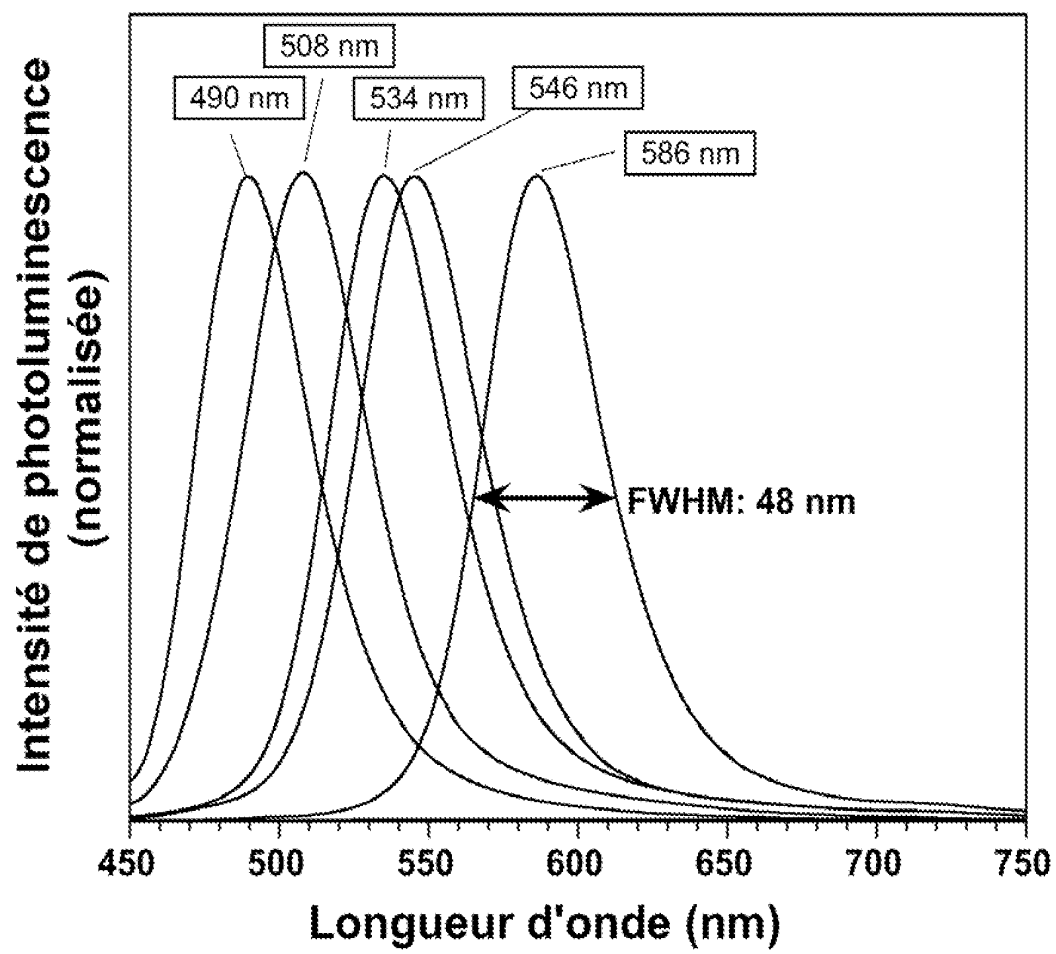


FIG.3

4 / 5

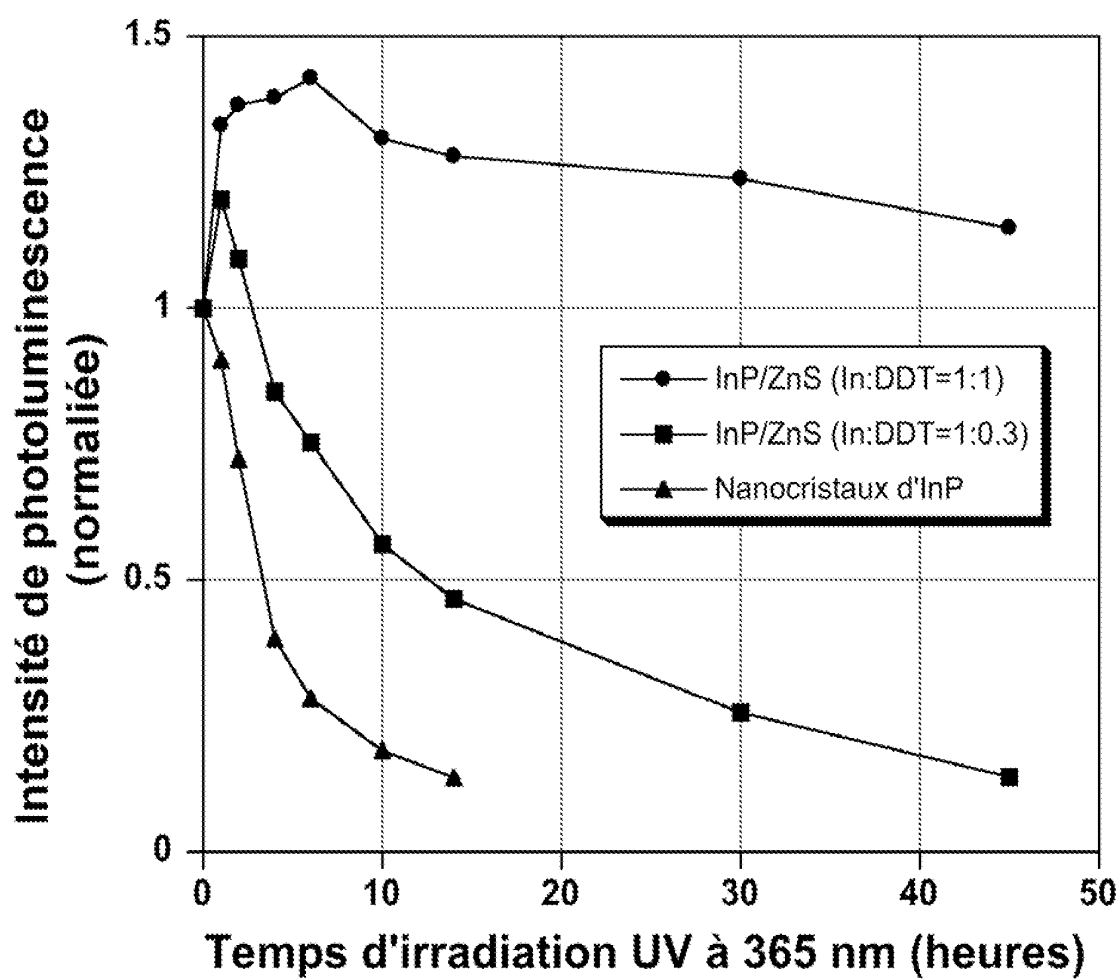
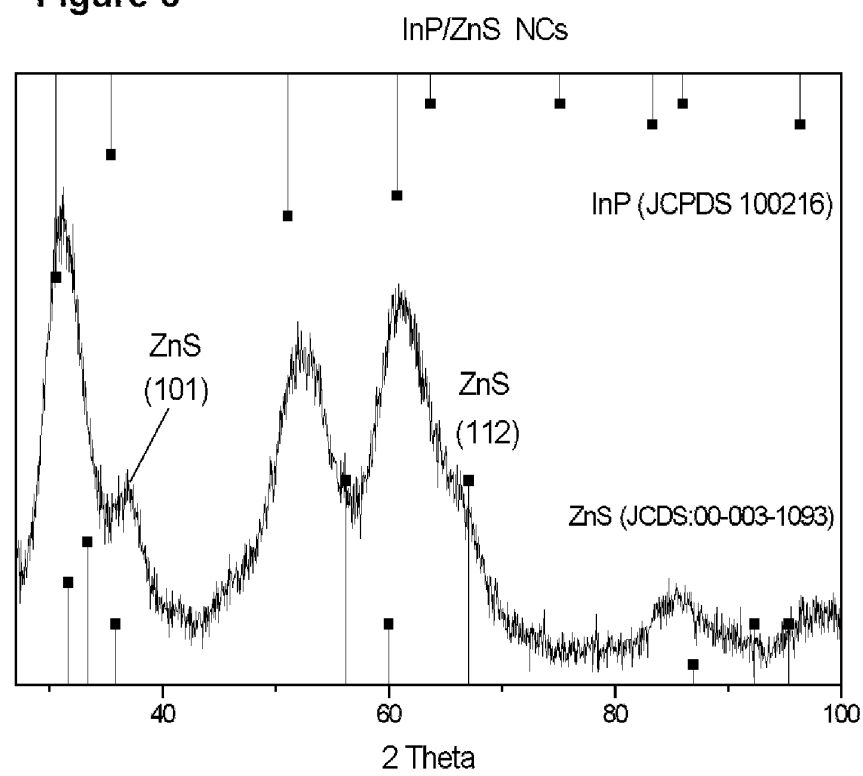


FIG.4

5 / 5

Figure 5**FIG.5**

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 709363
FR 0852977

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2007/034833 A1 (PARCE J W [US] ET AL) 15 février 2007 (2007-02-15) * alinéas [0216] - [0221]; exemple 7 *	21-23	C30B29/40 B82B1/00 B82B3/00 C09K11/08 C09K11/70
A,D	HAUBOLD ET AL: "Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles" CHEMSHYSHEM, A EUROPEAN JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS & PHYSICAL CHEMISTRY, vol. 2, no. 5, 2001, pages 331-334, XP003021606 WILEY VCH, WEINHEIM, DE ISSN: 1439-4235 * page 334 *	1-23	
A,D	MICIC ET AL: "Core-shell quantum dots of lattice matched ZnCdSe2 shells on InP cores: experiment and theory" J. PHYS. CHEM B, vol. 104, 2000, pages 12149-12156, XP002504286		
A	WO 2005/110916 A2 (EVIDENT TECHNOLOGIES [US]; PENG ZUOYAN ADAM [US]; LIU WEI [US]; LANDRY) 24 novembre 2005 (2005-11-24) * revendications 1,2,4,7,114 *	21-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C30B H01L C09K
A	WO 2006/134599 A1 (YISSUM RES DEV CO [IL]; BANIN URI [IL]; AHARONI ASSAF [IL]) 21 décembre 2006 (2006-12-21) * page 21 - page 22 *	21-23	
A,D	XIE ET AL: "Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near infrared" J. AM. CHEM. SOC., vol. 129, 23 novembre 2007 (2007-11-23), pages 1542-15433, XP008098788 * page 15433, colonne de gauche *	21-23	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 novembre 2008		Cook, Steven	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0852977 FA 709363

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-11-2008**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007034833 A1	15-02-2007	WO 2008013780 A2	31-01-2008
WO 2005110916 A2	24-11-2005	CA 2566493 A1	24-11-2005
		EP 1753611 A2	21-02-2007
WO 2006134599 A1	21-12-2006	CN 101194372 A	04-06-2008
		EP 1891686 A1	27-02-2008
		KR 20080046158 A	26-05-2008